

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

85. Naturen, Et illustreret Maanedsskrift etc. 1882. No. 2. (Vom Redacteur.)
123. Geological Survey of Canada. Report on 1863—1866; 1870/1 bis 1878/79. 10 Bände. Ottawa, Montreal 1866—1880.
134. Roscoe, H. E. und C. Schorlemmer. Ausführliches Lehrbuch der Chemie. III. Band: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder organische Chemie. Erste Abtheilung. Braunschweig 1882. (Verf.)
366. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. 8. und 9. Lfrg. Leipzig 1881. (Verf.)
388. Doubrava, St. Ueber Electricität. Versuch einer neuen Darstellung der elektrischen Grunderscheinungen. I. Theil. Prag 1882. (Verf.)
389. Wenghöffer, Ludwig. Kurzes Handbuch der Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Stuttgart 1882. (Verf.)
1267. Behrend, Robert. Ueber substituirt Sulfamide und Amidosulfonchloride. Inaug.-Diss. Leipzig 1882. (Verf.)
1268. Eisenberg, James. Beiträge zur Kenntniss des Mesidins. Inaug.-Diss. Berlin 1882. (Verf.)
1269. Mendes de Leon, M. A. Ueber die Zusammensetzung der Frauenmilch. Inaug.-Diss. (Heidelberg.) München 1881. (Verf.)
1270. D'Otreppe de Bouvette, Baron. De l'action du chlore sur l'alcool butylique tertiaire. Sep.-Abdr. Bruxelles 1881. (Verf.)
1271. Spring, W., et Ém. Legros. Sur les éthers composés de l'acide hyposulfureux. Sep.-Abdr. Bruxelles 1881. (Verf.)
1272. Spring, W., et C. Winssinger. De l'action du chlore sur les combinaisons sulfoniques et sur les oxysulfures organiques. Sep.-Abdr. Bruxelles 1881. (Verf.)

Der Schriftführer:

A. Pinner.

Der Vorsitzende:

A. W. Hofmann.

Mittheilungen.

74. A. W. Hofmann: Ueber die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCCLXXIX; vorgetr. v. Verf.)

[Zweite Mittheilung.]

Als ich der Gesellschaft vor einigen Wochen¹⁾ mittheilte, dass sich das Acetamid unter dem Einflusse einer alkalischen Bromlösung in den methylyrten Acetylharnstoff verwandle, bemerkte ich bereits, dass die zuletzt genannte Verbindung das Endproduct einer Reihe von

¹⁾ Hofmann, diese Berichte XIV, 2725.

Reactionen sei, welche sich nach einander vollziehen, und dass es noch eines eingehenden Studiums der verschiedenen Phasen des Processes bedürfe, um einen Einblick in den Mechanismus der Umbildung zu gewinnen.

Heute sei mir gestattet, die Ergebnisse dieses Studiums der Gesellschaft vorzulegen.

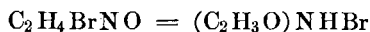
Da der Producte der Einwirkung einer alkalischen Bromlösung auf das Acetamid mehrere sind, und sie sich, je nach den Gewichtsverhältnissen, in denen die Körper mit einander in Beziehung treten, verschieden gestalten, so ist es, um zu übereinstimmenden Resultaten zu gelangen, durchaus nothwendig, unter allen Umständen mit abgewogenen Mengen zu arbeiten. Der Uebersichtlichkeit halber sind im Folgenden die Mengenverhältnisse stets in Moleculargewichten gegeben. Endlich verdient noch bemerkt zu werden, dass auch die Natur des angewendeten Alkalis nicht ohne Belang ist; mit Kaliumhydrat verläuft der Process etwas anders als mit Natriumhydrat.

Wie bereits in der früheren Mittheilung angedeutet wurde, löst sich das Acetamid im Brom auf, ohne dass eine auffallende Erscheinung einträte. Arbeitet man aber mit grösseren Quantitäten, so ist doch eine gelinde Erwärmung nicht zu verkennen, und da keine Spur von Bromwasserstoffsäure auftritt, so liegt der Gedanke nahe, dass hier ein Additionsproduct gebildet werden möge, eine Auffassung, für welche verschiedene im Verlaufe dieser Abhandlung zu verzeichnende Beobachtungen zu sprechen scheinen. Jedenfalls ist die Verbindung eine sehr lose; lässt man sie an der Luft stehen, so verdampft das Brom, während unverändertes Acetamid zurückbleibt.

Mischt man 1 Mol. Brom mit 2 Mol. Acetamid und versetzt diese Mischung unter den in der früheren Mittheilung angeführten Vorsichtsmaassregeln mit Kaliumhydroxyd, so entsteht, wie bereits angegeben, der methylyrte Acetylarnstoff.

Acetmonobromamid. Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man Kaliumhydroxyd auf eine Mischung von 1 Mol. Brom und 1 Mol. Acetamid wirken lässt. Man erhält alsdann eine farblose oder nur wenig gefärbte Flüssigkeit, aus welcher sich, wenn die angewendete Kalilauge nicht allzu verdünnt gewesen ist, bald reichliche Mengen von Kaliumbromid absetzen. Werden diese abfiltrirt, so erstarrt die Flüssigkeit in der Kälte zu einem Brei farbloser, dünner Platten, welche nach dem Absaugen fast rein sind. Sie lassen sich mit einiger Vorsicht aus warmem Wasser umkrystallisiren. Für die Analyse sind sie zur Entfernung von Spuren anhängenden Kaliumsalzes noch einmal in kaltem Aether, in welchem sie leicht löslich sind, aufgenommen worden. Beim freiwilligen Verdunsten des (wasserhaltigen) Aethers gewinnt man wohlausgebildete, rechtwinklige, oft centimeter-

lange Tafeln von eigenthümlicher Streifung. Diese Krystalle enthalten Krystallwasser, welches nur schwierig und sehr langsam *in vacuo*, schneller und vollständig im Luftbade bei 50° entweicht. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen unter Wasserabgabe zwischen 70 und 80°, die wasserfreien bei 108°. Die Analyse der wasserfreien Krystalle zeigt, dass dieselben nach der Formel



zusammengesetzt sind.

	Theorie		Versuch		
C ₂	24	17.39	17.78	—	—
H ₄	4	2.91	3.05	—	—
Br	80	57.97	—	57.73	57.29
N	14	10.14	—	—	—
O	16	11.59	—	—	—
	138	100.00.			

Das Krystallwasser beträgt 1 Mol. = 11.53 pCt.; gefunden wurden bei 50° 11.9 pCt.; die Substanz ist aber bei dieser Temperatur schon etwas flüchtig, so dass man die Trockenheit nur an der innerhalb gleicher Zeitintervalle sich nicht mehr ändernden kleinen Gewichtsabnahme erkennt.

Dass sich unter den oben angegebenen Bedingungen in der That fast ausschliesslich die einfach bromirte Verbindung bildet, wird auch noch durch einen besonderen Titirversuch bezeugt. 5.9 g ($\frac{1}{10}$ Mol.) Acetamid, mit 16 g Brom versetzt, verbrauchten bis zum Verschwinden des freien Broms 45 ccm einer in 100 ccm 10 g Natronhydrat enthaltenden Lauge; der Theorie nach hätten 40 ccm verbraucht werden sollen.

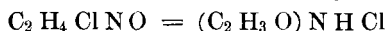
Die Bildung des Acetmonobromamids bei der Einwirkung einer alkalischen Bromlösung auf Acetamid erklärt nunmehr in befriedigender Weise die Entstehung des Methylacetylharnstoffs, wenn die in Wirksamkeit tretende Menge Acetamid verdoppelt wird. In der That braucht man nur moleculare Mengen der Bromverbindung und des Acetamids mit Natronlauge zu erwärmen, um alsbald die schönen Krystalle des Harnstoffs erscheinen zu sehen. Ueberlegt man, wie sich diese Zusammenfügung vollzieht, so könnte man wohl geneigt sein anzunehmen, dass sich das Brom in der einen Amidgruppe mit dem Wasserstoff der anderen vereinige; zur Fertigstellung des Harnstoffs wäre dann nur noch die Verschiebung der Carbonylgruppe erforderlich. Versuche, deren Beschreibung zweckmässig einem späteren Abschnitte dieses Aufsatzes vorbehalten bleibt, zeigen aber unzweideutig, dass 1 Mol. Bromwasserstoffsäure aus 1 Mol. des Bromids losgelöst wird, wodurch Isocyanensäure-Methyläther gebildet wird (vergl.

S. 412), welcher alsdann 1 Mol. Acetamid fixirt, um den Harnstoff zu erzeugen.

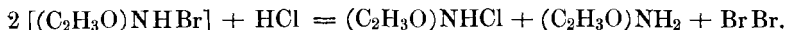
Das Acetmonobromamid erleidet eine Reihe bemerkenswerther Umwandlungen.

Uebergiesst man die Bromverbindung mit Salzsäure, so färbt sie sich augenblicklich tiefgelb, indem Brom entwickelt wird; nachgerade ist an die Stelle des Bromgeruchs der des Chlors getreten, bis auch dieser verschwunden ist. Unterbricht man die Reaction, wenn sich kein Brom mehr entwickelt, so krystallisirt bei dem Verdampfen eine Substanz, welche in ihrem ganzen Habitus an das Acetmonobromamid erinnert, sich aber von demselben dadurch unterscheidet, dass sie beim Uebergiessen mit Salzsäure nur noch Chlor entbindet. Dieser Körper ist das dem Bromid entsprechende

Acetmonochloramid. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 110°. Zur Entfernung von etwa anhängendem Acetamid, welches sich gleichzeitig bildet, wird sie aus Aether umkrystallisirt. Die Formel



verlangt 37.97 pCt. Chlor; bei der Analyse wurden 37.61 pCt. gefunden. Bei der Bildung der Chlorverbindung entsteht begreiflich unter Bromentwicklung gleichzeitig Acetamid:



Durch weitere Einwirkung der Salzsäure wird das Chlorid schliesslich unter Entwicklung von Chlor in Acetamid übergeführt.

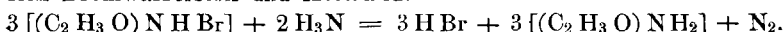
Die Auffindung des Chlorids gab Veranlassung, einige Versuche über die directe Einwirkung des Chlors auf das Acetamid anzustellen. Geschmolzenes Acetamid absorbirt Chlorgas ziemlich reichlich, ohne dass Salzsäure entwickelt wird. Die Reaction giebt sich durch Erstarren der Masse zu erkennen. Zieht man dieselbe mit Aether aus, so krystallisirt aus letzterem dieselbe Chlorverbindung, welche man durch Behandlung des Acetmonobromamids mit Chlorwasserstoffsäure erhält. Die Identität beider wurde durch eine Schmelzpunktsbestimmung nachgewiesen. Bemerkenswerth ist, dass die Bildung der Chlorverbindung ohne Mitwirkung eines Alkalis erfolgt, dessen Function in dem vorliegenden Falle von dem Acetamid selber geübt wird, insofern die in dem Substitutionsprocesse gebildete Salzsäure sich mit letzterem verbindet.



Da das Studium der Einwirkung des Chlors auf das Acetamid kaum neue Gesichtspunkte zu eröffnen versprach, das Arbeiten mit abgemessenen Mengen bei Anwendung von Chlor aber ungleich schwieriger ist als bei Anwendung von Brom, so habe ich diese Versuche nicht weiter verfolgt.

Hier mag noch erwähnt werden, dass auch ein paar Versuche über die Einwirkung des Jods auf Acetamid angestellt worden sind; sie haben indessen zu keinem besonderen Ergebnisse geführt. Jod löst sich in geschmolzenem Acetamid auf; Zusatz von Alkali zu der Mischung entfärbt dieselbe. Durch Ausschütteln mit Aether lässt sich der farblos gewordenen Flüssigkeit nichts Krystallinisches entziehen. Wahrscheinlich geht das Jod in Berührung mit Alkali alsbald in Jodsäure über, welche sich der weiteren Einwirkung entzieht.

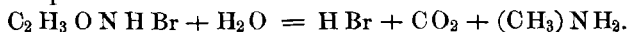
Ammoniakflüssigkeit wirkt mit der grössten Heftigkeit auf die Bromverbindung, und unter lebhafter Stickstoffentwicklung bilden sich Bromwasserstoff und Acetamid:



Mit Anilin erfolgt eine Reaction, welche sich bis zur Explosion steigern kann. Die Producte sind Acetamid und Bromsubstitute des Anilins, vorzugsweise Tribromanilin, welches an dem Schmelzpunkt (117°) leicht erkannt werden konnte. Stickstoff wird hierbei nicht entwickelt.

Aehnlich scheinen aromatische Substanzen mehrfach zu wirken. Phenol z. B. liefert Tribromphenol unter Zurückbildung von Acetamid.

Am interessantesten gestaltet sich das Verhalten des Acetmonobromamids unter dem Einflusse der Alkalien. Die Verbindung löst sich in kalter Natronlauge auf; war letztere sehr concentrirt, so scheiden sich haarfeine Krystalle eines Natronsalzes aus; in der Kälte kann sie Stunden lang mit der Lauge in Berührung bleiben ohne eine erhebliche Veränderung zu erleiden, wie man alsbald erkennt, wenn ein Tropfen der Lösung mit Säure übersättigt wird, wobei sich das ausgeschiedene Brom durch die braune Farbe zu erkennen giebt. Erwärmt man aber die mässig verdünnte Flüssigkeit vorsichtig auf 60 bis 70°, — beim schnellen Erhitzen grösserer Mengen concentrirter Lösung könnte eine unliebsam heftige Reaction eintreten — so erfolgt eine Umsetzung, welche vollständig geworden ist, sobald eine herausgenommene Probe sich auf Säurezusatz nicht mehr gelb färbt. Die Flüssigkeit enthält nunmehr Bromid, Carbonat und Methylamin, welches durch den Geruch und die alkalische Reaction seines brennbaren Dampfes leicht zu erkennen ist:



In einem gewissen Stadium ist aber, wenn auch nur vorübergehend, doch unverkennbar der stechende Geruch des Methylcyanats aufgetreten; man kann daher wohl nicht zweifeln, dass die Reaction in zwei auf einander folgenden Phasen verlaufen ist, indem zunächst unter Abspaltung von Bromwasserstoff Cyanat gebildet worden ist, welches alsdann unter dem Einflusse des Wassers die wohlbekannte Umsetzung erlitten hat. Wird die alkalische Flüssigkeit in einem

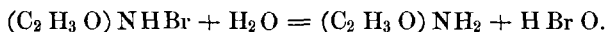
Destillirgefässe zum Sieden erhitzt, und das Destillat in Salzsäure aufgefangen, so erhält man beim Eindampfen eine reichliche Krystallisation von Methylaminchlorhydrat, welche bei gut geleiteter Operation zwischen 80 und 90 pCt. der theoretischen Ausbeute schwankt. Der Verlust wird durch secundäre Reactionen bedingt, auf welche ich bei einer anderen Gelegenheit ausführlicher zurückzukommen gedenke.

Die Bildung von Methylcyanat als Uebergangsproduct bei der Einwirkung der Alkalien auf das Monobromamid ist Veranlassung gewesen, das Verhalten dieser Verbindung gegen Silbercarbonat zu untersuchen, indem man wohl annehmen durfte, dass sich die Reaction, theilweise wenigstens, bei der Bildung von Cyanat werde festhalten lassen. Diese Erwartung ist nicht getäuscht worden. Monobromamid und Silbercarbonat wirken im trocknen Zustande schon bei gelindem Erwärmen mit solcher Heftigkeit aufeinander, dass man die Reaction durch Beimischung einer indifferenten Substanz, Sand z. B., mässigen muss. Es entwickeln sich Ströme von Cyansäure-Methyläther, $2[(C_2H_3O)NHBr] + Ag_2CO_3 = 2[(CH_3)NCO] + 2AgBr + H_2O + CO_2$, welchen man am besten in Ammoniak auffängt, um ihn in der Form von Monomethylharnstoff zu identificiren.

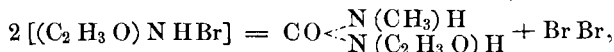
Noch muss ich einen Augenblick bei der Einwirkung des Wassers auf das Acetmonobromamid verweilen.

Kaltes und mässig warmes Wasser ist ohne Wirkung; siedendes aber entwickelt braune Dämpfe, und nach lange fortgesetztem Kochen enthält die nahezu farblos gewordene Flüssigkeit nur noch Acetamid und kleine Mengen methylirten Acetylharnstoffs.

Auf welche Weise wird in dieser Reaction das Acetamid zurückgebildet? Es liess sich kaum bezweifeln, dass hier unterbromige Säure entstehen müsse:



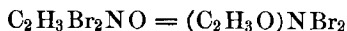
Da aber in Folge des gleichzeitigen Auftretens von methylirtem Acetylharnstoff in derselben Reaction Brom frei wird,



so lag hier die Aufgabe vor, unterbromige Säure neben Brom zu erkennen. Es wurde versucht, diese Aufgabe durch eine quantitative Bestimmung zu lösen. Eine grössere Menge des Bromamids wurde mit Wasser längere Zeit gekocht, und die braunen Dämpfe in Wasser überdestillirt. Ein Theil dieses Destillates wurde mit Ammoniak versetzt, und auf diese Art der ganze Bromgehalt desselben, sowohl das freie Brom, als auch das in der Form von unterbromiger Säure vorhandene, als Bromammonium gewonnen und mit Silberlösung titirt. In einem anderen Theile des Destillates wurde die Summe des Broms und der unterbromigen Säure durch die auf arsenige Säure

geübte oxydirende Wirkung bestimmt. Offenbar wird in einer Flüssigkeit, in welcher nur Brom anwesend ist, die oxydirende Wirkung durch arsenige Säure gerade so gross gefunden werden, als sie sich aus der Brombestimmung mit Silberlösung berechnet. Andererseits wird eine Flüssigkeit, welche nur unterbromige Säure enthält, — da die oxydirende Kraft eines Mol. Unterbromigsäure-Anhydrids (Br_2O) doppelt so gross ist, als die eines Mol. Brom (BrBr) — eine doppelt so grosse oxydirende Kraft zeigen, als der mittelst Silbernitrat gefundenen Brommenge entspricht. Wird eine zwischen beiden Grenzen liegende Zahl gefunden, so deutet diese eine Mischung von Brom und unterbromiger Säure an. Solche mittlere Zahlen sind nun bei dem angeführten Versuche, welcher mehrmals wiederholt worden ist, stets gefunden worden, so dass die gleichzeitige Anwesenheit von Brom und unterbromiger Säure in dem beim Kochen von Acetmonobromamid mit Wasser erhaltenen Destillate als versuchlich festgestellt betrachtet werden kann. Es verdient aber bemerkt zu werden, dass die Menge der aufgefundenen unterbromigen Säure im Verhältnisse zu dem freien Brom eine sehr geringe, etwa $\frac{1}{20}$, ist, während die relativ grosse Menge des zurückgebildeten Acetamids und die kleine Menge des entstandenen Harnstoffs gerade das Gegentheil hätten erwarten lassen. Diese auffallende Erscheinung wird durch das gleichzeitige Auftreten von Methylamin in dem Destillat einigermaassen aufgeklärt, insofern die Bildung dieser Base, wie im Vorstehenden bereits erörtert worden ist, die Abspaltung von Bromwasserstoffsäure bedingt, welche letztere sich mit unterbromiger Säure zu Brom und Wasser umsetzt.

Acetdibromamid. Versetzt man eine verdünnte Lösung von 1 Mol. Monobromamid mit 1 Mol. Brom, so scheiden sich nach der Sättigung mit Kalihydrat goldgelbe Nadeln oder Blättchen aus, welche ohne Zersetzung aus warmem Wasser umkrystallisirt werden können. Dieselben lösen sich auch in Alkohol, welcher dabei den Geruch nach Aldehyd annimmt, endlich in Aether. Die *in vacuo* getrocknete Verbindung schmilzt bei 100° ; bei höherer Temperatur verflüchtigt sie sich unter theilweiser Zersetzung. Die Analyse charakterisirt die Substanz als Acetdibromamid oder Acetyldibromstickstoff:



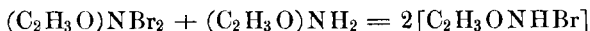
	Theorie		Versuch	
C_2	24	11.06	10.99	—
H_3	3	1.38	1.59	—
Br_2	160	73.74	—	73.98
N	14	6.44	—	—
O	16	7.38	—	—
	<hr/>	<hr/>		
	217	100.00.		

Mit Wasser gekocht, verwandelt sich das Dibromid unter Bildung von unterbromiger Säure zunächst in Monobromamid und schliesslich in Acetamid.

Salzsäure veranlasst unter Bromentwicklung den Uebergang in Monochloramid, welches seinerseits durch die weitere Einwirkung der Salzsäure in Acetamid zurückgeführt wird. (Vergl. S. 410.)

Behandelt man das Dibromamid mit einem Ueberschusse von Alkali, so erfolgt eine stürmische Gasentwicklung; offenbar wird zunächst unterbromigsaures Salz und Acetamid gebildet, letzteres aber weiter in Essigsäure und Ammoniak verwandelt, dessen Stickstoff durch die unterbromige Säure in Freiheit gesetzt wird. Die Lösung enthält schliesslich essigsaures und unterbromigsaures, hat man erwärmt, endlich bromsaures Alkali.

Das Ergebniss der Analyse findet eine willkommene Bestätigung in dem Verhalten des Acetdibromamids unter dem Einflusse des Acetamids. Beim Vermischen molecularer Quantitäten beider Verbindungen entsteht reines Monobromamid



Das Acetdibromamid lässt sich noch auf einem anderen Wege direct aus dem Acetamid gewinnen.

Wenn ich oben (vergl. S. 408) für die Darstellung des Acetmonobromamids angegeben habe, dass die Mischung von Acetamid und Brom mit Kalihydrat versetzt werden solle, so ist dies nicht ohne Absicht geschehen. Wendet man statt des Kalihydrats Natronhydrat an, so gelingt der Versuch nur unter gewissen Voraussetzungen, nämlich wenn man in verdünnter Lösung arbeitet. Alsdann entsteht bei Anwendung von 1 Mol. Acetamid, 1 Mol. Brom und 1 Mol. Natriumhydroxyd genau wie bei der Einwirkung von Kalihydrat 1 Mol. Acetmonobromamid, 1 Mol. Bromnatrium und 1 Mol. Wasser. Die Acetverbindung bleibt aber in diesem Fall in der Flüssigkeit gelöst und kann nur durch Ausschütteln mit Aether aus derselben gewonnen werden, wobei begreiflich ganz erhebliche Verluste entstehen.

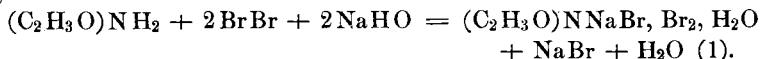
Bromverbindung des Acetnatriumbromamids. Arbeitet man dagegen mit concentrirter Natronlauge, so nimmt der Process einen sehr wesentlich verschiedenen Verlauf. Es scheidet sich nunmehr, sobald die Mischung von Acetamid und Brom auf Zusatz von Natronlauge anfängt gelb zu werden, eine aus rechteckigen Platten bestehende Krystallmasse aus, welche auch im trockenen Zustande eine schwach gelbliche Färbung besitzt. Durch Absaugen und scharfes Pressen wird diese Substanz rein gewonnen. Das nähere Studium dieses Körpers zeigt, dass unter den obwaltenden Umständen nur ein Theil des Acetamids in Wirksamkeit getreten ist. Die Analyse lässt den Körper, um den es sich hier handelt, als Acetamid

erscheinen, in dessen Amidgruppe 1 At. Natrium und 1 At. Brom eingetreten, und welches überdiess 1 Mol. Brom addirt hat, als



	Theorie		Versuch				
C ₂	24	7.10	7.40	—	—	—	—
H ₅	5	1.48	1.73	—	—	—	—
Na	23	6.80	—	7.12	701	—	—
N	14	4.15	—	—	—	—	—
O ₂	32	9.47	—	—	—	—	—
Br ₃	240	71.00	—	—	—	70.96	71.17
	338	100.00.					

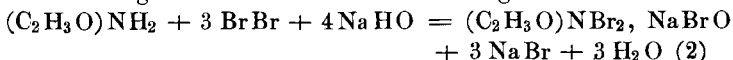
Hiernach würde diese sonderbare Verbindung durch Wechselwirkung zwischen 1 Mol. Acetamid, 2 Mol. Brom und 2 Mol. Natronhydrat entstehen:



Die oben verzeichneten analytischen Ergebnisse entsprechen in dessen auch einer Verbindung von 1 Mol. Acetdibromamid und 1 Mol. unterbromigsauen Natrium



Diese Verbindung würde sich nach der Gleichung



bilden.

Um zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden, wurde im Sinne der ersten Gleichung (1) 1 g Acetamid mit 5.4 g Brom gemischt und die Mischung mit einer 10 g Natronhydrat in 100 ccm enthaltenden Natronlauge versetzt. Bis zur Gelbfärbung waren 14.5 — 15 ccm der Lauge erforderlich; die Theorie verlangt 13.5 ccm. Das ausgeschiedene Salz betrug 79 pCt. der theoretischen Ausbeute. Als man dann in einem anderen Versuche im Sinne der zweiten Gleichung (2) 1 g Acetamid mit 8 g Brom mischte und mit der Natronlauge bis zum Verschwinden der rothen Färbung sättigte, wurden 50 ccm der Natronlauge verbraucht, d. h. genau die Quantität, welche zur Umwandlung der Gesammtmenge des Broms nöthig war. In der That war auch die anfangs in diesem Versuche gebildete kleine Menge Salz unter Gasentwicklung schnell wieder verschwunden.

Diese Ergebnisse sprechen unzweideutig für die erstere Formel. Diese Formel wurde auch noch durch einen synthetischen Versuch bestätigt. Eine wässrige Lösung von Bromamid und Natronhydrat in äquivalenten Mengen wurde mit Brom bis zur schwachen Gelbfärbung versetzt, wodurch sich das Salz alsbald im reinen Zustande ausschied.

Mit einer mässigen Quantität Wasser übergossen löst sich das Dibromid des Natriumbromamids zu einer klaren Flüssigkeit, welche

indessen schon nach wenigen Augenblicken zu einem Haufwerk gelber Krystallnadeln des Dibromamids erstarrt, indem Wasser und Bromnatrium aus dem Molecule austreten. Man erhält auf diese Weise das Dibromid leicht rein; die Ausbeute ist aber keineswegs eine der theoretischen sich nähernde; ein Theil desselben erleidet unter dem Einflusse des Wassers die schon oben (vergl. S. 414) angedeuteten Veränderungen.

Es versteht sich von selbst, dass man das Dibromamid auch alsbald direct aus dem Acetamid erhält, wenn man dieses so behandelt, als ob man es in die Natriumverbindung überführen wollte, nur mit dem Unterschiede, dass man in verdünnter Lösung arbeitet.

Auch bei der Fortsetzung dieser Studien hat mir die vielfach erprobte Thatkraft und Sachkenntniß des Herrn Franz Mylius zur Seite gestanden, dem ich für die werthvolle Hülfe, welche er mir geleistet hat und noch leistet, zu aufrichtigem Dank verpflichtet bin.

75. K. Heumann und P. Köchlin: Verhalten der Chlorsulfosäure zu einigen Metalloiden und zu Zinn.

(Eingegangen am 16. Februar.)

Die Chlorsulfosäure, auch Sulfurylhydroxylchlorid genannt, ist ihren Bildungsweisen und Reaktionen zufolge als Schwefelsäure zu betrachten, in welcher eine Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt ist und entsteht wie bekannt bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäure, sowie beim Zusammentreffen von rauchender Schwefelsäure oder Schwefelsäureanhydrid mit trockenem Chlorwasserstoffgas.

Der Umstand, dass die Chlorsulfosäure $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{Cl} \end{matrix}$ ihrer Constitution nach sowohl eine wirkliche Säure, als auch gleichzeitig ein Säurechlorid ist und dem entsprechende Reaktionen zeigen kann, veranlasste uns das Verhalten der Chlorsulfosäure einigen Reagentien gegenüber näher zu prüfen, um so ihren doppelten Charakter erkennbarer zu machen. Die bis jetzt mit diesem Körper ausgeführten Reaktionen lassen ihn meist in seiner Eigenschaft als Säure erscheinen und es handelte sich also wesentlich darum sein Verhalten zu solchen Stoffen zu prüfen, denen gegenüber die Verbindung ihre Natur als ein Chlorid geltend machen kann. Sulfurylchlorid wirkt auf einige organische Körper z. B. Anilin und Resorcin direkt chlorirend wie freies Chlor und es schien daher wahrscheinlich, dass Chlorsulfosäure ebenfalls das Chlor ohne Ersatz abzugeben vermöchte — eine Voraussetzung, welche sich leicht chlorirbaren Stoffen gegenüber als richtig erwies.